

**Э.Б. ХОБОТОВА**, докт. хим. наук, **Л.М. ЕГОРОВА**, ХНАДУ,  
**В.И. ЛАРИН**, докт. хим. наук,  
**М.А. ДОБРИЯН**, ХНУ им. В.Н. Каразина,  
**В.В.ДАЦЕНКО**, канд. хим. наук, ХНАДУ,

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ МЕДИ И $\alpha$ -ЛАТУНИ В РАСТВОРАХ ХЛОРИДА ЖЕЛЕЗА (III)**

Вивчено процеси хімічної та електрохімічної іонізації та пасивації міді в розчинах хлориду заліза (III), а також модифікація основних поверхневих сполук при зміні параметрів анодного розчинення міді.

The processes of chemical and electrochemical copper ionization and passivation in ferric (III) chloride solutions and modification of main surface compounds under the change of the parameters of copper anodic dissolution were investigated.

**Постановка задания.** Процессы химического и анодного растворения меди и ее сплавов используются при размерном травлении меди в различных отраслях промышленности. Однако остаются неясными теоретические вопросы, связанные с механизмом ионизации металлов. Согласно работам [1, 2] скорость стадийной ионизации меди лимитируется процессом отщепления последнего электрона. Авторы работ [3 – 5] представляют анодный механизм ионизации меди, включающим формирование малорастворимого слоя  $\text{CuCl}$ , который затем растворяется в избытке  $\text{Cl}^-$  - ионов с образованием растворимых комплексов. Аналогичные результаты были получены при изучении анодного растворения меди в растворах  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  [6]. При низких концентрациях ионов галогенов процесс анодного растворения проходит в области диффузионной кинетики, при высоких – электрохимической [6].

Целью настоящего исследования являлось установление стадийности процесса ионизации меди в хлоридсодержащих растворах в присутствии ионов железа (III) и оценка степени влияния параметров процесса анодного и химического растворения меди, а также концентраций компонентов раствора на свойства образующихся поверхностных слоев на меди.

**Методы исследования.** Растворение меди изучали с помощью цикло-

вольтамперометрии с вращающимся дисковым медным электродом.

Фазовый состав поверхностных пленок определяли методами электронной микроскопии и рентгенографии при помощи базы данных [7]. Расчет структуры соединений меди проводился по дифракции электронов с использованием электронного микроскопа ЭМВ-100 БР. Диффузия ионов Fe (III) по границам зерен кристаллов CuCl была изучена методом радиоактивных индикаторов с изотопом  $^{59}\text{Fe}$ .

**Обсуждение результатов.** При растворении меди в растворах  $\text{FeCl}_3$  установлена пассивация соединениями  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}$  и твердыми растворами на основе  $\text{CuCl}$ , которые образуются как химически, так и электрохимически. Уменьшение экранирования меди происходит при интенсивном перемешивании, снижении концентрации ионов Fe (III) и увеличении концентрации ионов хлора. Для слоя  $\text{CuCl}$  установлено раздвоение пика пассивации, что свидетельствует об уплотнении структуры рыхлого слоя  $\text{CuCl}$ . Установлено, что процесс образования рыхлого слоя  $\text{CuCl}$  более быстрый. При высоких анодных потенциалах слой  $\text{CuCl}$  становится настолько компактным, что влияние ионов Fe (III) не проявляется. При меньших поляризациях ведущую роль играет концентрация ионов Fe (III). С ростом концентрации растворов  $\text{FeCl}_3$  увеличивается диффузия ионов Fe (III) в слой  $\text{CuCl}$ , повышается его проводимость, плотность, ограничивается доступ электролита в поры слоя. Диффузия ионов Fe (III) по границам зерен определяется условиями кристаллизации  $\text{CuCl}$  в растворе. Удельная радиоактивность, рассчитанная с учетом толщины образующихся слоев  $\text{CuCl}$ , уменьшается во времени при быстром наращивании слоя в растворах с преобладанием компонента  $\text{FeCl}_3$  по сравнению с  $\text{CuCl}_2$ . Таким образом, наращивание слоя  $\text{CuCl}$  происходит столь быстро, что плотность распределения радиоактивных ионов в результате диффузии уменьшается во времени.

При сравнении скорости диффузии ионов Fe (III) в слой  $\text{CuCl}$ , предварительно образованный в растворах  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{FeCl}_3 + \text{CuCl}_2$ , было отмечено ее уменьшение во втором случае, что связано со встречной диффузией ионов Cu (I), конкурентной диффузией Cu (II), уплотнением слоя  $\text{CuCl}$  в результате «залечивания» структурных дефектов и уменьшением различий структуры между границей и телом зерна. Эффективность «залечивания» возрастает с увеличением радиуса катиона, поэтому ионы Fe (III) в подобных пленках скапливаются на внешней поверхности осадка  $\text{CuCl}$ , не проникая в его внут-

ренные слои. Экспериментально определенный коэффициент граничной диффузии имеет пределы  $(0,133 - 2,4) \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ .

При формировании пленки  $\text{CuCl}$  в кислых и щелочных хлоридсодержащих растворах зарегистрированы осцилляции потенциала медного электрода как при анодном, так и при химическом его растворении. Колебательный процесс разрыхляет плотный слой  $\text{CuCl}$ . Прекращение осцилляций происходит вследствие преобладания процесса роста пленки над ее растворением и результирующего утолщения.

Проведены исследования по ионизации сплава Л-62 в концентрированных растворах  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{CuCl}_2$  и их смесях. Растворение латуни лимитируется диффузией продуктов в объем раствора. Обогащение поверхности медью более интенсивно в меднохлоридных растворах, что объясняется протеканием реакции контактного обмена. Поверхностными фазами являются слой, обогащенный медью, и  $\text{CuCl}$ . Замена части  $\text{FeCl}_3$  на  $\text{CuCl}_2$  интенсифицирует растворение латуни.

**Список литературы:** 1. Молодов А.И. Закономерности саморастворения стадийно ионизирующихся металлов // Электрохимия. – 1981. – Т. 17, № 4. – С. 534 – 541. 2. Молодов А.И. Кинетика быстрой первой стадии ионизации металлов // Защита металлов. – 1991. – Т. 27, № 4. – С. 552 – 560. 3. Королев Г.В., Кучеренко В.И., Флеров В.Н. О влиянии добавок некоторых хлоридов на кинетику химического травления меди в растворах  $\text{CuCl}_2$  // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. – 1976. – Т.19, № 1. – С. 76 – 79. 4. Lee H.P., Nobe K. Kinetics and mechanisms of Cu electrodisolution in chloride media // J. Electrochem. Soc. – 1986. – Vol. 133, № 10. – P. 2035 – 2043. 5. Алтухов В.К., Моргунова Т.А. Влияние хлорида на ионизацию и пассивацию меди // Защита металлов. – 1981. – Т. 17, № 5. – С. 557 – 560. 6. Никитенко А.З., Томилов А.П., Семченко Д.П. Об анодном поведении меди в йодидсодержащих растворах. Потенциостатические измерения // Технология йода, брома и их соединений. М., 1981. – С. 104 – 108. 7. Powder Diffraction File. Pennsylvania, 1977. – 238 p.

Поступила в редколлегию 08.04.08